

SURFACE TREATMENT OF SUBSTRATE HAVING GLASS LAYER AND TREATED PRODUCT

Publication number: JP2001048595

Publication date: 2001-02-20

Inventor: KUNO HIROAKI; IMAI SHIGEO; MIYAMOTO HIROYUKI; MATSUMOTO ARATA; ITO SHINJI; MORITA TAKAHIRO; SUGIYAMA NORIYUKI; YAMAMOTO SHOZO; SUZUKI AKITO; HATTORI KAZUHIKO; TOKUSHIMA SHUNGO

Applicant: INAX CORP

Classification:

- international: **A01N59/16; C03C21/00; A01N59/16; C03C21/00;**
(IPC1-7): C03C21/00; A01N59/16

- european: C03C21/00B

Application number: JP19990321273 19991111

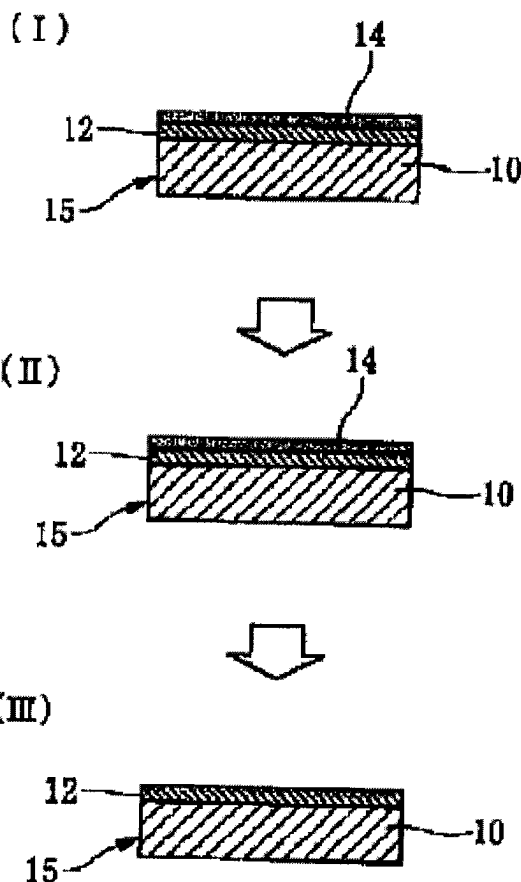
Priority number(s): JP19990321273 19991111; JP19990076708 19990319;
JP19990158416 19990604

Report a data error here

Abstract of JP2001048595

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable the effective development of an action of a metal such as Ag, Cu and Zn in a surface-treatment of a substrate having a glass layer and provide a product having a glass layer, etc., imparted with excellent surface characteristics and producible with suppressed loss of the metal.

SOLUTION: A substrate 15 having a glass layer 12 and a treating agent containing Ag, etc., are prepared beforehand and the glass layer 12 is brought into contact with the treating agent at <100 deg.C to form a treated layer 14. A necessary amount of Ag can be taken into the glass layer 12 by this process by the ion exchange of the alkali metal ion in the layer with anion of Ag, etc. The unnecessary treated layer 14 is optionally removed and the product is heated at a temperature below the glass transition point of the glass layer 12 to effect the impregnation of Ag.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-48595
(P2001-48595A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 3 C 21/00		C 0 3 C 21/00	Z 4 G 0 5 9
A 0 1 N 59/16		A 0 1 N 59/16	A 4 H 0 1 1

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平11-321273

(22) 出願日 平成11年11月11日 (1999. 11. 11)

(31) 優先権主張番号 特願平11-76708

(32) 優先日 平成11年3月19日 (1999. 3. 19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-158416

(32) 優先日 平成11年6月4日 (1999. 6. 4)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000479

株式会社イナックス

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地

(72) 発明者 久野 裕明

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72) 発明者 今井 茂雄

愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(74) 代理人 100109069

弁理士 中村 敬

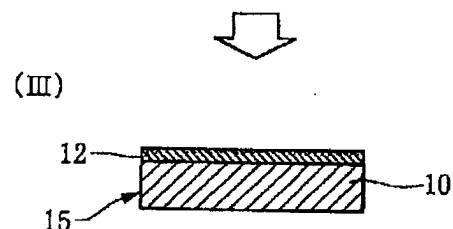
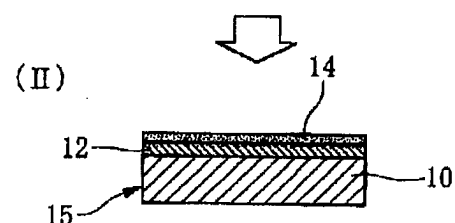
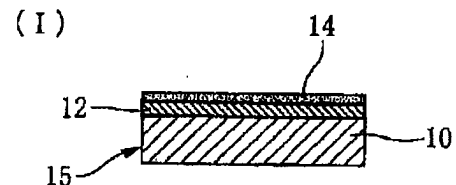
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス層をもつ基体の表面処理方法及びその製品

(57) 【要約】

【課題】ガラス層をもつ基体の表面処理方法及びガラス層をもつ製品に関し、A g、C u、Z n等の金属による作用を効果的に発揮可能とするとともに、それらの金属の無駄を生じさせず、かつ製品に優れた表面性状をもたせ得るようにする。

【解決手段】ガラス層12をもつ基体15と、A g等を含む処理剤とを用意し、100°C未満の温度でガラス層12に処理剤を接触させて処理層14を形成する。これにより、ガラス層12中のアルカリ金属イオン等をA g等のイオンにイオン交換して必要量のA gを取り込む。この後、所望により、余分な処理層14を除去し、ガラス層12のガラス転移点未満の温度で加熱してA gを浸透させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス層をもつ基体と、金属を含む処理剤とを用意し、100°C未満の温度で該ガラス層に該処理剤を接触させることにより、該ガラス層中のアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを該金属のイオンにイオン交換することを特徴とするガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項2】15°C以上の温度でガラス層に処理剤を接触させることを特徴とする請求項1記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項3】40°C以上の温度でガラス層に処理剤を接触させることを特徴とする請求項2記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項4】ガラス層及び／又は処理剤を処理温度と同等の温度にして該ガラス層に該処理剤を接触させることを特徴とする請求項1、2又は3記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項5】金属は抗菌性を有するものであることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項6】処理剤は金属のイオンと溶媒とを含む処理液であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項7】溶媒の沸点未満の温度でガラス層に処理液を接触させることを特徴とする請求項6記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項8】処理液からなる未乾燥の処理層を形成後、余分な該処理層を除去することを特徴とする請求項7記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項9】処理剤の接触後、ガラス層のガラス転移点未満の温度で該ガラス層を加熱し、該ガラス層中に取り込んだ該金属のイオンを該ガラス層中に浸透させることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項10】処理剤からなる処理層を形成後にガラス層のガラス転移点未満の温度で該ガラス層を加熱することにより、該ガラス層中に該金属のイオンを取り込むとともに浸透させ、この後に該処理層を除去することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項11】300°C未満の温度でガラス層を加熱することを特徴とする請求項9又は10記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項12】200°C未満の温度でガラス層を加熱することを特徴とする請求項11記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項13】150°C未満の温度でガラス層を加熱することを特徴とする請求項12記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項14】基体は、ガラス製品、セラミックス製品

又はハウロウ製品の半製品であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項15】基体のガラス層は予め金属を含むことを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13又は14記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項16】ガラス層中の金属は、該ガラス層を構成する釉薬中に予め添加された抗菌性を有するものであることを特徴とする請求項15記載のガラス層をもつ基体の表面処理方法。

【請求項17】ガラス層をもつ基体からなり、該ガラス層の表面側には、該ガラス層中のアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンからイオン交換された金属のイオンを高い濃度で含む金属リッチ層をもつことを特徴とするガラス層をもつ製品。

【請求項18】基体のガラス層は金属リッチ層より奥の内部にも金属を含むことを特徴とする請求項18記載のガラス層をもつ製品。

【請求項19】金属リッチ層及び内部の金属は抗菌性を有するものであることを特徴とする請求項19記載のガラス層をもつ製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス層をもつ基体の表面処理方法と、ガラス層をもつ製品とに関する。この処理方法は、ガラス層をもつ基体からなる処理後の製品に抗菌機能をもたせるために用いて好適である。

【0002】

【従来の技術】例えば、Ag、Cu、Zn等の金属は抗菌性を有することが知られている。このため、従来、抗菌機能を有する例えばガラス製品、セラミックス製品又はハウロウ製品を製造せんとする場合、それらの抗菌機能を付与する前の半製品全体がガラス層であったり、それら半製品が基体上に釉薬層というガラス層を有するため、基体の製造時又は釉薬層の形成時に同時に抗菌剤をガラス層中に分散させることが一般的になされている。こうしてガラス層中に抗菌剤を分散させることとすれば、基体を製造すると同時に又は基体の表面に釉薬層を形成すると同時にそれらの製品に抗菌機能を付与することができる。

【0003】また、セラミックスからなる半製品の表面にリン酸銀の粉末を積層させ、これを焼成する方法が提案されている（特開平6-234585号公報）。この方法は粉末を用いる点に特色を有し、この方法によってもセラミックス製品に抗菌機能を持たせることができる。さらに、セラミックスからなる半製品のガラス層に抗菌性を有する金属の塩を接触させた後、ガラスの転移点以上の温度でこれを加熱処理する方法も提案されてい

る(特開平8-217492号公報)。この方法によれば、ガラス層中のイオンと金属イオンとをイオン交換により置換することができ、これによりセラミックス製品に抗菌機能を持たせることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記一般的な方法により、ガラス層中に抗菌剤を含有させる場合、それら抗菌剤は製品全体に亘って満遍なく分散したり、概略400～500 μ mの厚みを有する釉薬層の全厚みに亘って満遍なく分散してしまう。例えば、図10に示すように、基体としての陶磁器からなる素地200の表面に抗菌剤204を含有する釉薬層202を形成する場合、抗菌剤204は釉薬層202の全厚みに亘って満遍なく分散してしまう。この場合、釉薬層202中の抗菌剤204が細菌206に作用し、これを死滅させ、或いはその繁殖を抑制することができるものの、真に抗菌作用を行っているのは、釉薬層202の表面近傍に位置する抗菌剤204のみである。発明者らの知見によれば、真に抗菌作用を行っているのは釉薬層202の表面から数十nm程度の極く表層に存在する抗菌剤204のみである。このため、これより奥の内部に位置する抗菌剤204はただ単に釉薬層202中に存在するだけであり、抗菌作用を行ってはいない。

【0005】換言すれば、抗菌のためにはガラス層の表面から数十nm程度の極く表層のみに抗菌剤が存在しておれば足り、それより奥の内部については抗菌剤は特に存在していなくても良いことになる。このため、従来のようにガラス層中全体に抗菌剤を分散させるのでは、抗菌剤を無駄に消費することとなる。しかも、従来では、基体の製造時又は釉薬層の形成時に同時に抗菌剤をガラス層中に分散させることとしていたため、基体の製造又は釉薬層の形成のための溶融又は焼成の過程において、抗菌剤が表面から炉内に揮発しやすい。このため、やはり高価な抗菌剤の無駄を生じるとともに、最も必要とされる表面において抗菌剤の濃度が薄くなり、効果的な抗菌作用が得られ難いといった問題がある。

【0006】この点、上記特開平6-234585号公報記載の方法も、リン酸銀の粉末を積層した後で焼成を行うことから、同様である。また、この方法では、抗菌処理のために再度焼成を行うことから、エネルギーの消費が大きいという欠点もある。また、特開平8-217492号公報記載の方法の場合、ガラス転移点以上の温度で加熱処理を行うことから、ガラス転移点を越えたところでガラス層が軟化してしまう。このため、これを冷却固化して製品としたとき、未反応の金属イオンがガラス層の表面に付着したり、ガラス層内に一部だけ取り込まれ、金属塩の無駄使いを生じてしまう。また、未反応の金属イオンにより製品の表面性状が悪化し、美観が損なわれるという欠点を有する。特に、デザイン性が重視されるタイル等の場合にはこれが大きな欠点となってい

まう。

【0007】これらの不具合は、抗菌性を有する金属をガラス層に取り込む場合ばかりでなく、他の目的で金属をガラス層に取り込む場合にも該当する。本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、ガラス層をもつ基体の表面処理方法及びガラス層をもつ製品に関し、Ag、Cu、Zn等の金属による作用を効果的に発揮可能とするとともに、それらの金属の無駄を生じさせず、かつ製品に優れた表面性状をもたせ得るようにすることを解決すべき課題としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のガラス層をもつ基体の表面処理方法は、ガラス層をもつ基体と、金属を含む処理剤とを用意し、100℃未満の温度で該ガラス層に該処理剤を接触させることにより、該ガラス層中のアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンを該金属のイオンにイオン交換することを特徴とする。

【0009】基体としてはガラス製品、セラミックス製品又はホウロウ製品の半製品を採用することができる。セラミックス製品としてはタイルや衛生陶器その他を採用することができる。また、本発明のガラス層をもつ製品は、ガラス層をもつ基体からなり、ガラス層の表面側には、ガラス層中のアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンからイオン交換された金属のイオンを高い濃度で含む金属リッチ層をもつことを特徴とする。

【0010】発明者らの試験結果によれば、基体のガラス層に100℃未満の温度で処理剤を接触させるだけでガラス層中のアルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンが金属のイオン(以下、金属イオンという。)にイオン交換され、金属イオンがガラス層中に取り込まれる。そして、ガラス層中に置換する金属イオンの量は、処理剤の濃度、接触温度及び接触時間等の調整により決定し得る。そして、これにより金属イオンはガラス層全体に亘って満遍なく拡散せず、ガラス層の表面側にイオン交換された金属イオンを高い濃度で含む金属リッチ層をもつこととなる。

【0011】このため、金属リッチ層より奥の内部には無駄な金属イオンが存在せず、金属イオンを無駄に消費することもない。このため、金属として抗菌性を有するAg、Cu、Zn等の抗菌金属を採用すれば、ガラス層の表面の金属リッチ層にかかる抗菌金属が高い濃度で含まれていることになるため、それらの抗菌金属が細菌に作用し、これを死滅させ、或いはその繁殖を抑制することができる。また、金属リッチ層より奥の内部には無駄な抗菌金属が存在せず、抗菌金属を無駄に消費することもない。

【0012】また、本発明の処理方法では、100℃未満の温度で処理剤をガラス層に接触させることから、基体の製造後又は釉薬層の形成後にその処理を行うことができる。このため、焼成等の過程において処理剤の金

属が表面から炉内に揮発することがないとともに、100°C未満の温度という低温下での処理のためにエネルギーの消費も抑制することができる。

【0013】さらに、本発明の処理方法では、100°C未満というガラス層のガラス転移点よりかなり低温下での処理のため、処理中にガラス層が軟化することはない。このため、処理後の製品に未反応の金属イオンがガラス層の表面に付着したりすること等がなく、金属の無駄使いを生じないとともに、製品の表面性状、美観が維持される。

【0014】したがって、本発明の処理方法では、金属による作用を効果的に発揮可能とするとともに、金属の無駄を生じさせず、かつ製品に優れた表面性状をもたせ得ることができる。処理剤としては、蒸着による金属、金属微粉末、金属を含むコロイド、金属をイオンで溶解させた溶液を採用することができる。金属としては、抗菌性を有しない金属の他、抗菌性を有するAg、Cu、Zn等の抗菌金属を採用することができる。具体的には、有機銀・銅化合物や銀・銅担持無機化合物であり、

(1) 銀、銅、銀-銅合金、(2) リン酸銀、硝酸銀、塩化銀、硫化銀、酸化銀、硫酸銀、クエン酸銀、乳酸銀、(3) リン酸第一銅、リン酸第二銅、有機銅化合物、塩化第一銅、塩化第二銅、硫化第一銅、酸化第一銅、酸化第二銅、硫化第二銅、硫化第一銅、硫化第二銅、クエン酸銅、乳酸銅等を採用することができる。また、亜鉛についても、同様に、有機亜鉛化合物や亜鉛担持無機化合物であり、亜鉛、酸化亜鉛、塩化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸亜鉛、乳酸亜鉛等を採用することができる。これらの金属は、単体であってもよく、合金であってもよく、また化合物であってもよい。しかし、本発明の処理方法では、100°C未満という低温下での接触によりイオン交換を行わしめるため、接触時間の短縮化を図るためには、溶解度が高い金属の大きさがより小さいコロイドや溶液を採用することが好ましい。より好ましくは、硝酸銀、硫酸銀等の溶液を採用することである。コロイドでは金属の大きさが原子より大きいのに対し、これらの溶液では金属の大きさが原子と同等だからである。かかる金属をイオンで溶解させた溶液は、金属イオンと溶媒とを含む処理液として具体化可能である。また、コロイドは金属微粒子を大量に含有することが好ましく、溶液は金属イオンを高濃度で溶解させていることが好ましい。処理剤は70重量%以上で金属又は金属化合物を含むことが好ましい。これらにより接触時間の短縮化を図ることができるからである。

【0015】本発明の処理方法では、かかる溶液を処理剤として採用する場合、溶媒の沸点未満の温度でガラス層に処理液を接触させることができる。つまり、溶媒が水の場合は100°C未満となる。溶媒の沸点未満の温度で接触させれば、処理液からなる未乾燥の処理層が乾燥しにくく、余分な処理層を高い割合で除去することが

できる。こうして除去すれば、処理後の製品に未反応の金属イオンがガラス層の表面に付着したりすること等がなく、金属の無駄使いを生じないとともに、製品の表面性状、美観が維持される。また、除去後の処理液を高い割合で再利用することが可能であり、製造コストの低廉化を実現できる。

【0016】接触温度が100°Cより低い範囲でより高ければ、接触時間を短くできる。このため、冬場の工場内の常温を考慮し、15°C以上の温度でガラス層に処理剤を接触させることが好ましい。また、焼成炉の余熱等を考慮し、40°C以上の温度でガラス層に処理剤を接触させることが好ましい。また、ガラス層及び/又は処理剤を処理温度と同等の温度にしてガラス層に処理剤を接触させることが好ましい。ガラス層又は処理剤が処理温度と同等の温度であれば、一方から他方への熱の移動がなく、接触時間により決定したガラス層中に置換する金属イオンの量を変化させないことができる。特に、ガラス層及び処理剤を処理温度と同等の温度にしてガラス層に処理剤を接触させることが好ましい。ガラス層及び処理剤が処理温度と同等の温度であれば、熱の移動がほとんどをなくなり、品質を安定させることができる。

【0017】処理液からなる未乾燥の処理層を形成後、余分な処理層を除去することが好ましい。除去後の処理液を再利用すれば、製品コストの低廉化を実現できるからである。処理層の乾燥の程度は、溶媒、ガラス層の温度等によって変化する。これらの点を考慮し、処理層が乾燥しにくい場合には長時間の接触が可能であることから、低濃度の処理液を採用することができる。また、処理層が乾燥しやすい場合には短時間の接触が好ましいことから、高濃度の処理液を採用することができる。

【0018】処理剤の接触後、ガラス層のガラス転移点未満の温度でそのガラス層を加熱し、ガラス層中に取り込んだ金属イオンをガラス層中に浸透させることが好ましい。従来は、金属微粉末や金属塩を接触させた後、金属イオンの拡散と浸透とを一体とした加熱により行っていたと考えられる。このため、従来におけるガラス層中における金属イオンは、加熱時間によって全体の量が増加しやすく、抗菌等のために必要な量を超えてさらに金属イオンを拡散、浸透させやすく、金属の無駄な消費を生じやすいと考えられる。これに対し、本発明の処理方法では、イオン交換によりガラス層中に抗菌等のために必要な量だけ取り込まれた金属イオンがかかる加熱によりガラス層中に浸透することとなる。こうして加熱したとしても、その際に既に処理剤を取り除いておくのであれば、ガラス層中における金属イオンは、加熱前に比して、全体の量が増加することではなく、濃度の傾斜が変化するだけであると考えられる。このため、抗菌等のために必要な量を超えてさらに金属イオンを取り込み、浸透させることはないため、金属の無駄な消費を防止するこ

とができる。また、金属イオンにおける濃度の傾斜変化はガラス層中において緩やかに生じるため、むやみに長時間加熱しない限り、ガラス層全体に亘って満遍なく金属イオンが拡散することはなく、ガラス層の表面側に未だ金属リッチ層を存在させやすい。さらに、加熱前に処理剤を取り除いておくのであれば、加熱中、処理剤に含まれる金属の還元による黒色化及びそれによるガラス層の斑点状汚れの付着を防止できる。

【0019】かかる加熱は、ガラス層のガラス転移点未満の温度という比較的低温下で行われるため、金属が表面から揮発しにくく、かつ表面の金属リッチ層の存在を維持することができる。また、エネルギーの消費も小さい。さらに、ガラス層の軟化も生じないため、製品の表面性状、美観を維持することができる。処理層を一度除去しただけでは処理液がガラス層の表面に残留するのであれば、その状態のまま加熱すると製品のガラス層の表面が汚れることとなる。このため、加熱前にガラス層の表面を水等により洗浄することが好ましい。

【0020】300°C未満の温度でガラス層を加熱することが好ましく、より好ましくは200°C未満、更に好ましくは150°C未満の温度である。この理由は、300°C未満であれば十分にガラス層中に金属のイオンを浸透させやすく、200°C未満であれば未だ十分にガラス層中に金属のイオンを浸透させやすいからである。また、150°C未満であれば、未だガラス層中に金属のイオンを浸透させやすい一方、加熱直後に製品を室温状態に出すという急激な温度変化に対してもガラス層に微少なクラック等の欠陥を発生させることはないからである。

【0021】処理剤からなる処理層を形成後にガラス層のガラス転移点未満の温度でガラス層を加熱することにより、ガラス層中に金属のイオンを取り込むとともに浸透させ、この後に処理層を除去することも好ましい。除去後の処理液を再利用すれば、製品コストの低廉化を実現できるからである。基体のガラス層が予め金属を含むことも好ましい。こうであれば、ガラス層の表面側から行うイオン交換により初期の金属の作用を発揮可能であり、かつガラス層の表面側から行うイオン交換のみにより作用を効果的に発揮可能な金属をガラス層中に取り込む場合に比して、耐久性が向上するとともに、消費する金属量が減少して製造コストの低廉化を実現することができる。

【0022】すなわち、ガラス層の表面側から行うイオン交換のみにより、金属をガラス層中に取り込む場合、ガラス層の表面側には上述の金属リッチ層が形成されることとなる。本発明者らの試験結果によれば、かかる金属リッチ層は、表面側にピークをもち、奥の内部側に向かって反比例的に減衰する濃度を有している。このため、使用後にある程度表面から摩耗が進行する場合もあることを考慮すると、大量の金属をイオン交換して表面

側よりやや奥の内部の金属の濃度を高くしなければ、かかる金属リッチ層の金属のみで作用を効果的に発揮させることができない。このため、この場合には、耐久性の向上と製造コストの低廉化とを両立することができない。

【0023】他方、ガラス層に予め金属を含ませておく場合には、本発明者らの試験結果によれば、それらの金属の濃度は表面側で最も低く、奥の内部側に向かって徐々に増加し、いづれ飽和する傾向を示す。このため、この場合には、使用後にある程度表面から摩耗が進行した場合において、ガラス層に大量の金属を含ませて飽和する濃度をある程度高くしなければ、やはりこれらの金属のみで作用を効果的に発揮させることができない。このため、この場合には、初期に金属の作用を発揮しにくい。

【0024】この点、ガラス層に予め金属を含ませておくとともに、そのガラス層の表面側からイオン交換を行って金属を取り込めば、ガラス層の表面側に金属リッチ層が形成されるとともに、その金属リッチ層の濃度とはほぼ同じ濃度で飽和する金属を含めることができる。つまり、基体のガラス層は金属リッチ層より奥の内部にも金属を含むこととなる。こうであれば、使用直後の表面からの摩耗前には金属リッチ層により優れた金属の作用が発揮され、使用後のある程度表面から摩耗が進行した場合においては、内部の金属によりやはり優れた金属の作用が発揮されることとなる。このため、初期に金属の作用を発揮可能であり、かつ耐久性の向上と製造コストの低廉化とを両立させることができる。

【0025】こうして、ガラス層に予め金属を含ませておくとともに、そのガラス層の表面側からイオン交換を行って金属を取り込む場合、基体のガラス層の全体に予め金属を含ませることはある程度やむを得ないものの、そのガラス層の全体に表面側からイオン交換を行って金属を取り込むばかりでなく、より強力に金属の作用が要求されるガラス層の部位にのみ表面側からイオン交換を行って金属を取り込むことができる。抗菌金属を用いる場合には、基体のガラス層の全体に予め抗菌金属を含ませつつ、大便器の封水部やリムから水が流れる部位等、水の接触する部位にのみ表面側からイオン交換を行って金属を取り込むことができる。

【0026】ガラス層中の金属として、ガラス層を構成する釉薬中に予め添加した抗菌金属を採用すれば、使用直後の表面からの摩耗前には金属リッチ層により優れた抗菌作用が発揮され、使用後のある程度表面から摩耗が進行した場合においては、内部の抗菌金属によりやはり優れた抗菌作用が発揮されることとなる。このため、初期に抗菌金属の作用を発揮可能であり、かつ耐久性の向上と製造コストの低廉化とを両立させることができる。

【0027】抗菌剤によりガラス層中に抗菌金属を含ませる場合、その抗菌剤は釉薬中に0.05～10重量%

の割合で含まれていることが好ましい。これにより、抗菌剤はガラス層の金属リッチ層より奥の内部に0.05～10重量%の割合で含まれることとなる。発明者らの試験結果によれば、かかる範囲で抗菌作用が実用的である。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明は以下のように実施され得る。実施形態では、図1に示すように、素地10の表面に釉薬層というガラス層12をもつセラミックスの半製品を基体15に本発明を具体化している。まず、図1(I)に示すように、ガラス層12の表面に処理剤を塗布し、処理層14を形成する。

【0029】金属粉末を処理剤とする場合、界面活性剤とともに金属粉末を存在させ、図2(A)に示すように、これをノズル16によりガラス層12の表面にスプレーすることができる。また、図2(B)に示すように、処理剤18を篩20に入れ、仕切板24を後退させることによって篩20の網目22からガラス層12の表面に塗布する方法を採用することもできる。この場合、図2(B)(I)に示すように、ガラス層12の表面に処理剤18を振りかけ、図2(B)(II)に示すように、ガラス層12上の処理剤18が所定量になった時点で仕切板24により網目22を塞ぎ、網目22から処理剤18が落下しないようにすることができる。さらに、静電塗布(付着)法、その他の方法を用いることも可能である。

【0030】他方、液体状の処理剤を塗布する場合、図2(A)に示すように、ノズル16によりガラス層12の表面にスプレーすることができる。また、基体15を含めて全体を処理剤中に浸漬するどぶ漬け方法(ディッピング)を採用することもできる。さらに、スクリーン状に処理剤を垂らし、その中を基体15を通過させる幕掛け法を採用することもできる。また、超音波により処理剤のミストを発生させ、このミストをガラス層12に付着させる方法を採用することもできる。

【0031】こうして処理層14中の金属イオンがガラス層12に取り込まれる。図1(I)に示すように、処理液からなる未乾燥の処理層14を形成後、又は図1(II)に示すように、ガラス層のガラス転移点未満の温度でガラス層12を加熱後、図1(III)に示すように、処理層14を適宜の方法で除去することができる。

【0032】ガラス層12上の処理層14を除去するためには、例えば、図3(A)に示すように、処理層14を拭き取ったり、掻き取ったりする手段を採用することができる。また、図3(B)に示すように、水や空気等をノズル26から勢い良く噴霧して吹き飛ばす手段を採用することもできる。さらに、図3(C)に示すように、基体15を含む全体を水等の液体28中に浸漬する手段を採用することもできる。除去した処理層14は回

収して再利用可能である。図3(A)、(B)及び(C)に示す手段の場合、除去した処理層14を容易に回収して再利用できる。

【0033】ガラス層のガラス転移点未満の温度でガラス層を加熱する場合、図4に示すように、ガラス層12又は素地10及びガラス層12をトンネルキルン、ローラーハースキルン等の焼成炉30で焼成した後、これに連続した加熱炉32内に搬入する手段を採用することができる。また、焼成炉30での焼成後、一旦これを冷却し、その後に加熱炉32内に搬入する手段を採用することもできる。すなわち、焼成炉30による焼成とは不連続に加熱炉32で加熱を行うことができる。

【0034】また、加熱を連続式に行う場合、図5に示すように、まず、基体15を焼成炉30内で移動させながら焼成(例えば1200°Cで焼成)する。そして、焼成炉30内又は焼成炉30外において、例えば100°C程度までこれが冷却すれば、続いて基体15のガラス層12の表面に例えば銀化合物からなる処理剤を接触させ、処理層14を形成する。ここで余分な処理層14を除去することができる。次いで、連続的に加熱炉32内にこれを搬入し、移動させ、所定の加熱温度で所定時間かけて加熱を行う。この際、スプレーをかけながら、又はミストを発生させた密閉された加熱炉32内を所定の時間移動させながら、銀化合物を接触させるとともに、加熱することもできる。処理層14を形成後に余分な処理層14の除去を行わない場合、加熱炉32から出た時点で余分な処理層14を除去することができる。なお、既に焼成された基体15に対して処理を行う場合には、その基体15に処理層14を接触させ、必要により余分な処理層14を除去し、加熱炉32に搬入する。そして、処理層14を形成後に余分な処理層14の除去を行わない場合、加熱炉32から出た時点で余分な処理層14を除去する。

【0035】他方、加熱をバッチ式で行う場合、図6(I)に示すように、まず一定量の基体15をまとめて焼成炉30内に挿入した後、図6(II)に示すように、出入口の炉蓋を閉じた状態で基体15を焼成(例えば1200°Cで焼成)する。そして、図6(III)に示すように、例えば100°C程度までこれが冷却すれば、図6(IV)に示すように、基体15のガラス層12の表面に例えば銀化合物からなる処理剤を接触させ、処理層14を形成する。ここで余分な処理層14を除去することもできる。次いで、図6(V)に示すように、加熱炉32内に所定の加熱温度で所定時間保持し、加熱を行う。そして、図6(VI)に示すように、加熱が済んだ時点で製品を外に取り出す。この後、図6(VII)に示すように、処理層14を形成後に余分な処理層14の除去を行わない場合には、余分な処理層14を除去する。

【0036】以上はあくまで1つの処理の例を示したに

過ぎないもので、他の方法で処理することも勿論可能である。

【0037】

【実施例1】次に本発明の実施例1を詳述する。図7(A)に示すように、下記組成の陶磁器からなる素地10の表面に下記組成の釉薬からなるガラス層(釉薬層)12をもつ基体15を用意する。なお、ガラス層12のガラス転移点は700°Cである。

【0038】これらの基体15におけるガラス層12の表面に処理剤としての Ag_3PO_4 微粉末(平均粒径0.3 μm)を0.3mmの厚みで積層し、処理層14を形成する。

<素地10の調合割合(重量%)>

長石: 28.2

珪砂: 11.8

セリサイト: 15.0

粘土: 45.0

<釉薬の調合割合(重量%)>

長石: 53.7

珪砂: 9.8

石灰: 12.3

ドロマイト: 4.8

蛙目: 5.1

亜鉛華: 2.0

ジルコン: 10.1

フリット: 2.2

そして、これらを200°C×2時間(試料A)、150°C×2時間(試料B)、15°C×2時間(試料C)又は4°C×2時間(試料D)の条件で加熱する。

【0039】また、 AgNO_3 を3.0重量%含有する水溶液を処理液として用意し、図7(B)に示すように、同種の基体15におけるガラス層12の表面にこの処理液を0.001g/cm²で塗布し、処理層14を形成する。そして、これらを200°C×2時間(試料E)、150°C×2時間(試料F)、15°C×2時間(試料G)又は4°C×2時間(試料H)の条件で加熱する。

【0040】この後、ガラス層12上の処理層14を除去し、続いてフィルム密着法による抗菌力試験に供した。抗菌力試験及び評価は下記にて行った。

<試験方法>

試験菌の培養:

(1) 試験菌をNA培地(普通寒天培地)にて移植し、温度35~37°Cで16~24時間培養(前々培養)した。

【0041】(2) 前項(1)で前々培養した菌をNA培地に1白金耳移植し、温度35~37°Cで16~20時間培養(前培養)した。

接種用菌液の調製: NB培地(普通ブイヨン培地)をリン酸緩衝液で500倍に希釈してpHを7.0±0.2

に調製した「1/500NB培地」とし、これに前培養した菌を均一に分散させ、接種用菌液とした。

【0042】試験片の調製:

(1) 上記試験試料A~Hを50±2mm角(厚さ10mm以内)の正方形に切断し、その全面をエタノールを染み込ませた局方ガーゼ又は脱脂綿で軽く2~3回拭いた後、乾燥させる(前処理)。各々3個用意し、抗菌加工試験片とした。

【0043】(2) 比較サンプルとして、上記銀化合物の塗布及び加熱を行わない無加工試料を用意し、これを(1)の試験試料と同じ大きさに切断し、抗菌加工試験片と同様に前処理する。これを3個用意し、無加工試験片とした。

試験操作:

(1) 抗菌加工試験片(3個)及び無加工試験片(3個)をそれぞれ滅菌シャーレに入れ、その試験面に接種用菌液0.4ml(1.0~5.0×10⁵の菌を含む)を接種し、その上に被覆フィルムを被せて蓋をした後、温度35±1°C、相対湿度90%以上の条件下で保存した。

【0044】(2) 対照区用に3個の滅菌シャーレを用意し、それぞれに置いた下敷きフィルムの上に接種用菌液0.4mlを接種し、その上に被覆フィルムを被せて蓋をした後、温度35±1°C、相対湿度90%以上の条件下で保存した。

生菌数の測定:

(1) 3個の滅菌シャーレを用意し、それぞれ各試験片に接種したのと同量の接種用菌液を入れ、その上に被覆フィルムを被せる。この後、SCDLP培地(10ml)を用いて直ちにそれぞれ被覆フィルムに付着している菌をシャーレ中に十分に洗い出す。SA培地(標準寒天培地)を使用した寒天平板培養法(温度35±1°Cで40~48時間培養)により、洗い出した液1ml中の生菌数を測定し、3個の生菌数(「接種直後対照区」)の平均値を求め、それを10倍した値をAとした。

【0045】なお、生菌数測定時の希釈は滅菌リン酸緩衝生理食塩水を用いて行った。

(2) 保存24時間後の対照区用滅菌シャーレ(3個)について、それぞれ前項の滅菌シャーレと同様にして測定した3個の生菌数(「対照区」)の平均値を求め、それを10倍した値をBとした。

(3) 保存24時間後の無加工試験片(3個)について、SCDLP培地(10ml)を用いてそれぞれ試験片及び被覆フィルムに付着している菌を滅菌シャーレ中に十分に洗い出す。SA培地を使用した寒天平板培養法(温度35±1°Cで40~48時間培養)により、洗い出した液1ml中の生菌数を測定し、3個の生菌数(「無加工試験区」)の平均値を求め、それを10倍した値をCとした。

【0046】(4) 保存24時間後の抗菌加工試験片(3個)について、それぞれ無加工試験片と同様にして測定した3個の生菌数(「抗菌加工試験区」)の平均値を求め、それを10倍した値をDとした。

＜試験結果の表示＞次式により「増減値差」を計算した。小数点以下2桁目は切り捨てた。

$$\text{【0047】} \{10 \log (C/A) - 10 \log (D/A)\} = \{10 \log (C/D)\}$$

＜試験成立条件＞下記4項目の試験成立条件をすべて満たすとき、その試験は有効と見なす。

(1) 「接種直後対照区」及び「対照区」の各3個の生菌数について、次式による計算を行ない、その計算値が0.2以下であること。

【0048】

$$(\text{最高対数値} - \text{最低対数値}) / (\text{対数平均値}) \leq 0.2$$

(2) A(「接義直後後対照区」の平均値)に対するB(「対照区」の平均値)の減少率が90%以下であること。

$$\{(A-B)/A\} \times 100 \leq 90$$

(3) 「接種直後対照区」の各3個の生菌数について、それらの平均値が $1.0 \sim 5.0 \times 10^5$ /枚の範囲にあること。

【0049】(4) 「無加工試験区」の各3個の生菌数がすべて 1.0×10^3 /枚以上であること。

＜試験菌株＞

(1) *Staphylococcus aureus* IFO12732 (ATCC6538P)

(2) *Escherichia coli* IFO3972 (ATCC8739)

＜試験の準備＞器具、機器および材料：

(1) ピペット(牛乳ピペット、1mlおよび10ml以上分注可能なメスピペット、あるいは自動ピペッター)

(2) 恒温器($\pm 1^\circ \text{C}$ 以内の精度で運転可能な機種)

(3) デシケーター

(4) 滅菌シャーレ(内径80mm~100mm、高さ15mm~25mmのもの)

(5) 被覆フィルム(微生物検査用として市販されている「ストマッカー400型用ポリ袋(オルガノ：180mm×300mm×0.09mm)」などを無菌的に40±2mm角の大きさに切って作る)

(6) 下敷きフィルム(被覆フィルムを50mm角以上

の大きさに切って作る)

培地等：

(1) 普通パイヨン培地(NB培地)

肉エキス：5.0g

ペプトン：10.0g

塩化ナトリウム：5.0g

精製水：1,000ml

pH：7.0~7.2

(2) 普通寒天培地(NA培地)

NB培地(1)に寒天を1.5%添加したもの

(3) 標準寒天培地(SA培地)

酵母エキス：2.5g

トリプトン：5.0g

グルコース：1.0g

寒天：15.0g

精製水：1,000ml

pH：7.1±0.1

(4) SCDLP培地

カゼイン製ペプトン：17.0g

大豆製ペプトン：3.0g

塩化ナトリウム：5.0g

リン酸-水素カリウム：2.5g

グルコース：2.5g

レシチン：1.0g

ポリソルベート80：7.0g

精製水：1,000ml

pH：6.8~7.2

(5) エタノール(純度99%以上)

(7) リン酸緩衝生理食塩水

KH_2PO_4 3.4gを精製水500mlに溶解し、1NNaOHでpH7.2に調整後、精製水を加えて1000mlとする。この液1.25mlを生理用食塩水(0.85%NaCl)で800倍に希釈して1000mlとする。

【0050】＜評価＞試料A~Dのフィルム密着法による抗菌力試験の結果を表1に示す。試料A~Dの増減値差の結果を表2に示す。試料E~Hのフィルム密着法による抗菌力試験の結果を表3に示す。試料E~Hの増減値差の結果を表4に示す。増減値差2.0以上が抗菌力有りと判定した。なお、<10は検出不能を示す。

【0051】

【表1】

試験菌	測定	試料	試料1 個当りの生菌数			
			試料-1	試料-2	試料-3	平均値
大腸菌	接種直後	対照	3.7×10^5	3.8×10^5	3.0×10^5	3.5×10^5
	35°C 24時間後	比較サンプル	8.8×10^5	8.2×10^5	8.5×10^5	8.5×10^5
		試料A	<10	<10	<10	<10
		試料B	<10	<10	<10	<10
		試料C	<10	<10	<10	<10
		試料D	9.9×10^5	1.1×10^7	1.0×10^7	1.0×10^7
		対照	9.5×10^5	8.8×10^5	9.1×10^5	9.1×10^5
黄色ブドウ球菌	接種直後	対照	3.1×10^5	3.0×10^5	3.5×10^5	3.2×10^5
	35°C 24時間後	比較サンプル	4.8×10^5	4.5×10^5	4.6×10^5	4.6×10^5
		試料A	<10	<10	<10	<10
		試料B	<10	<10	<10	<10
		試料C	<10	<10	<10	<10
		試料D	4.5×10^5	4.9×10^5	4.1×10^5	4.5×10^5
		対照	5.8×10^5	6.6×10^5	6.3×10^5	6.2×10^5

【0052】

【表2】

【0053】

【表3】

試験菌	試料	増減値差
大腸菌	比較サンプル	—
	試料A	5.9
	試料B	5.9
	試料C	5.9
	試料D	0.1
黄色ブドウ球菌	比較サンプル	—
	試料A	4.7
	試料B	4.7
	試料C	4.7
	試料D	0.0

試験菌	測定	試料	試料1 個当りの生菌数			
			試料-1	試料-2	試料-3	平均値
大腸菌	接種直後	対照	2.4×10^5	2.6×10^5	2.6×10^5	2.5×10^5
	35°C 24時間 後	比較サンプル	3.2×10^5	3.8×10^5	3.5×10^5	3.5×10^5
		試料E	<10	<10	<10	<10
		試料F	<10	<10	<10	<10
		試料G	<10	<10	<10	<10
		試料H	3.4×10^5	3.3×10^5	2.9×10^5	3.2×10^5
		対照	3.1×10^5	3.5×10^5	3.6×10^5	3.4×10^5
黄色ブドウ球菌	接種直後	対照	1.1×10^5	1.2×10^5	1.1×10^5	1.1×10^5
	35°C 24時間 後	比較サンプル	2.3×10^5	2.4×10^5	2.4×10^5	2.3×10^5
		試料E	<10	<10	<10	<10
		試料F	<10	<10	<10	<10
		試料G	<10	<10	<10	<10
		試料H	2.5×10^5	2.5×10^5	2.4×10^5	2.5×10^5
		対照	2.0×10^5	1.9×10^5	1.9×10^5	2.0×10^5

【0054】

【表4】

試験菌	試料	増減値差
大腸菌	比較サンプル	—
	試料E	5.5
	試料F	5.5
	試料G	5.5
	試料H	0.0
黄色ブドウ球菌	比較サンプル	—
	試料E	4.4
	試料F	4.4
	試料G	4.4
	試料H	0.0

【0055】表1～表4より、15～200°Cの温度で加熱したもの（試料A～C、E～G）は優れた抗菌能力を有することが分る。これは、処理剤の接触によりAgイオンがガラス層12中に取り込まれ、さらに加熱によりAgイオンが浸透したこと、またそのAgイオンがガラス層12の表面に近い程高い濃度で含まれ、Agリ

ッチ層を有することによる効果である。

【0056】また、試料Aについてのガラス層12中のAg濃度を二次イオン質量分析にて測定し、表面からの深さ（nm）と自然対数による濃度指数（Intensity（Counts））との関係を求めた。結果を図8に示す。図中、Aは試料Aについての測定結果を示す。また、Xは、従来法に従って予め抗菌剤としての Ag_3PO_4 を含有させた釉薬により素地10上に施釉し、続いて焼成したもののについての測定結果を示す。

【0057】図8より、従来法によるXの場合は、ガラス層12の表面に近くなる程Agの濃度が低くなっていることがわかる。これに対し、実施例1による試料Aの場合は、低温度での加熱にもかかわらず、Agイオンが取り込まれ、さらに浸透していること、またAgイオンがガラス層12の表面に近づく程高い濃度で含まれ、Agリッチ層を有することがわかる。

【0058】

【実施例2】次に本発明の実施例2を詳述する。上記実施例1と同様、0.01重量%、2重量%、10重量%、70重量%又は80重量%で $AgNO_3$ を含有する水溶液を処理液として用意する。そして、4°C、10°C、30°C又は50°Cの接触温度の下、図7（B）に示すように、同種の基体15におけるガラス層12の表面にこの処理液を0.001g/cm²で塗布し、未乾燥の処理層14を形成する。

【0059】この後、1秒、10秒、1分、3分、又は10分の接触時間の下、余分な処理層14を除去するとして、これらを100°C×30秒間の条件で加熱する。抗菌試験結果を表5及び表6に示す。表5は大腸菌

(E.coli)、表6は黄色ブドウ球菌 (S.aureus) による結果を示す。

【0060】

【表5】

菌種	硝酸銀水溶液接触条件						
	時間	温度 (°C)	硝酸銀水溶液濃度 (wt%)				
			0.01	2.0	10	70	80
大腸菌	1 [sec]	4	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3
		10	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		30	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		50	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	30 [sec]	4	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3
		10	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		30	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		50	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	1 [min]	4	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3
		10	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		30	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		50	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	3 [min]	4	0.0	0.0	0.0	0.2	0.4
		10	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		30	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		50	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
	10 [min]	4	0.0	0.0	0.0	0.3	0.4
		10	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		30	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
		50	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

【0061】

【表6】

菌種	硝酸銀水溶液接触条件						
	時間	温度 (°C)	硝酸銀水溶液濃度 (wt%)				
			0.01	2.0	10	70	80
大腸菌	1 [sec]	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
		10	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
		30	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
		50	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
	30 [sec]	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
		10	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
		30	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
		50	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
	1 [min]	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
		10	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
		30	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
		50	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
	3 [min]	4	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4
		10	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
		30	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
		50	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
	10 [min]	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
		10	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
		30	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5
		50	4.8	4.8	4.8	4.8	5.5

【0062】表5及び表6より、70重量%以上でAgNO₃を含有する水溶液を処理液とすれば、例えば4°Cという接触温度であっても、Agイオンがガラス層12中に取り込まれることがわかる。特に、接触時間を長くすればその傾向が大きい。また、接触温度が溶媒である

水の沸点である100°Cより低い範囲でより高ければ、接触時間を短くできることがわかる。

【0063】また、表5及び表6より、接触後、100°C×30秒間の条件で加熱するのであれば、例えば1秒間の接触時間後に処理層14を除去しても、優れた抗菌

能力を有することが分る。これは、処理液の接触により必要量のAgイオンがガラス層12中に取りこまれ、さらに加熱により浸透したこと、またそのAgイオンがガラス層12の表面に近い程高い濃度で含まれ、Agリッチ層を有することによる効果である。

【0064】処理液中のAgNO₃の濃度が2重量%、接触温度が30°C、接触時間が1分であり、接触後100°Cで30秒の加熱を行った試料と、処理液中のAgNO₃の濃度が70重量%、接触温度が30°C、接触時間が1秒であり、接触後100°Cで30秒の加熱を行った試料とについて、ガラス層12の表面の微量元素の量(atom%)をX線光電子分光(XPS)法により測定した。ここで、XPS法は、超真空中においた試料のガラス層12の表面に湾曲した単結晶で分光した集束軟X線を照射し、表面から出た光電子をアナライザーで検出し、その情報を元素の定量に用いる方法である。AgNO₃の濃度が2重量%の試料についての結果を表7に示し、AgNO₃の濃度が70重量%の試料についての結果を表8に示す。

【0065】

【表7】

	K	Na	Ag
最表面	0.79	2.58	0.09
3nm	1.08	2.70	0.03
10nm	1.14	2.64	0.03

【0066】

【表8】

	K	Na	Ag
最表面	0.77	2.59	0.10
3nm	1.06	2.70	0.04
10nm	1.14	2.64	0.03

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差	
	大腸菌 (<i>E. coli</i>) IF0 3972	黄色ブドウ球菌 (<i>S. aureus</i>) IF0 12732
0.01	0.1	0.0
0.05	0.5	0.3
0.1	1.5	1.1
0.5	2.3	2.1
1.0	2.8	2.5
10.0	3.3	2.9

【0071】また、各試料のガラス層12について、研磨前の増減値差と、表面を0.1μm研磨した後の増減値差とを比較した。表2等と同様、結果を表10及び表11に示す。表10は大腸菌(*E. coli*)による結果を示し、表11は黄色ブドウ球菌(*S. aureus*)による結果を

【0067】表7より、試料のガラス層12は、内部に比べて表面側でAgイオンが多く、逆にNaイオンと比べてKが極端に少なくなっていることがわかる。このため、イオン交換は、互いにイオン半径の近い主にKイオンとAgイオンとで生じたことがわかる。したがって、処理剤の接触により基体15のガラス層12中のKイオンがAgイオンにイオン交換されて取り込まれ、さらに加熱によりAgイオンがガラス層12の内部に浸透することがわかる。

【0068】また、表8より、AgNO₃の濃度が70重量%という高濃度の処理液を用いれば、接触時間が1秒であっても、AgNO₃の濃度が2重量%という低濃度の処理液を用いる場合に比し、略同量のAgイオンをガラス層12の内部に浸透できることがわかる。

【0069】

【試験1】まず、上記実施例1の釉薬と、抗菌剤としての銀粉(銀99%以上、平均粒径10μm)とを用意し、釉薬中に抗菌剤を0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1.0重量%、10.0重量%含有させ、これを素地10上に施釉し、続いて焼成したものを製造する。得られた各試料のガラス層12について、大腸菌(*E. coli*)及び黄色ブドウ球菌(*S. aureus*)による増減値差を求めた。表2等と同様、結果を表9に示す。

【0070】

【表9】

示す。

【0072】

【表10】

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差	
	研摩前	研摩後
0.01	0.1	0.5
0.05	0.5	1.2
0.1	1.5	2.2
0.5	2.3	2.9
1.0	2.8	3.7
10.0	3.3	4.5

【0073】

【表11】

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差	
	研摩前	研摩後
0.01	0.0	0.3
0.05	0.3	1.0
0.1	1.1	2.0
0.5	2.1	3.1
1.0	2.5	3.6
10.0	2.9	4.0

【0074】表9～表11より、ガラス層12に予め抗菌金属を含ませておく場合には、表面から摩耗がある程度進行しなければ、抗菌金属の作用を効果的に発揮しにくいことがわかる。つまり、この場合には、初期に抗菌金属の作用を発揮しにくいことがわかる。これは、こうしてガラス層12に予め抗菌金属を含ませておく場合には、抗菌金属の濃度が表面側で最も低く、奥の内部側に向かって徐々に増加し、いづれ飽和する傾向を示すから

である。

【0075】

【試験2】また、上記実施例1の釉薬と、抗菌剤としての銀粉（銀99%以上、平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）とを用意し、釉薬中に抗菌剤を0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1.0重量%、10.0重量%含有させ、これを素地10上に施釉し、続いて焼成したものを製造する。

【0076】得られた各試料のガラス層12の表面に実施例1と同種の Ag_3PO_4 微粉末を0.3mmの厚みで積層し、処理層14を形成する。そして、これらを $200^\circ\text{C}\times 2$ 時間（加熱条件a）、 $150^\circ\text{C}\times 2$ 時間（加熱条件b）、 $15^\circ\text{C}\times 2$ 時間（加熱条件c）又は $4^\circ\text{C}\times 2$ 時間（加熱条件d）の条件で加熱する。

【0077】この後、ガラス層12上の処理層14を除去し、研摩前の増減値差と、表面を $0.1\mu\text{m}$ 研摩した後の増減値差とを比較した。表2等と同様、結果を表12～表15に示す。表12及び表13は大腸菌（*E.coli*）による結果を示し、表14及び表15は黄色ブドウ球菌（*S.aureus*）による結果を示す。また、表12及び表14は加熱条件a～cによる結果を示し、表13及び表15は加熱条件dによる結果を示す。

【0078】

【表12】

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差			
	研摩前	研摩後		
		加熱条件a	加熱条件b	加熱条件c
0.01	5.9	1.6	1.4	1.2
0.05	5.9	2.9	2.7	2.5
0.1	5.9	3.5	3.3	3.1
0.5	5.9	4.2	4.0	3.8
1.0	5.9	4.8	4.6	4.4
10.0	5.9	5.8	5.6	5.4

【0079】

【表13】

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差	
	研摩前	研摩後
		加熱条件d
0.01	0.1	0.5
0.05	0.1	1.2
0.1	0.1	2.2
0.5	0.1	2.9
1.0	0.1	3.7
10.0	0.1	4.5

【0080】

【表14】

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差			
	研摩前	研摩後		
		加熱条件 a	加熱条件 b	加熱条件 c
0.01	4.7	1.3	1.2	1.0
0.05	4.7	2.5	2.3	2.1
0.1	4.7	3.5	3.2	3.1
0.5	4.7	4.1	3.8	3.6
1.0	4.7	4.3	4.1	4.0
10.0	4.7	4.6	4.4	4.2

【0081】

【表15】

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差	
	研摩前	研摩後
		加熱条件 d
0.01	0.0	0.3
0.05	0.0	1.0
0.1	0.0	2.0
0.5	0.0	3.1
1.0	0.0	3.6
10.0	0.0	4.0

【0082】

【試験3】さらに、上記実施例1の釉薬と、抗菌剤としての銀粉（銀99%以上、平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）とを用意し、釉薬中に抗菌剤を0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1.0重量%、10.0重量%含有させ、これを素地10上に施釉し、続いて焼成したものを製造する。

【0083】実施例1と同種の AgNO_3 を3.0重量%含有する水溶液（処理液）を用意し、得られた各試料のガラス層12の表面にこの処理液を $0.001\text{g}/\text{cm}^2$ で塗布し、処理層14を形成する。そして、これらを $200^\circ\text{C}\times 2$ 時間（加熱条件a）、 $150^\circ\text{C}\times 2$ 時間（加熱条件b）、 $15^\circ\text{C}\times 2$ 時間（加熱条件c）又は $4^\circ\text{C}\times 2$ 時間（加熱条件d）の条件で加熱する。

【0084】この後、ガラス層12上の処理層14を除去し、研摩前の増減値差と、表面を $0.1\mu\text{m}$ 研摩した後の増減値差とを比較した。表2等と同様、結果を表16～表19に示す。表16及び表17は大腸菌（*E.coli*）による結果を示し、表18及び表19は黄色ブドウ球菌（*S.aureus*）による結果を示す。また、表16及び表18は加熱条件a～cによる結果を示し、表17及び表19は加熱条件dによる結果を示す。

【0085】

【表16】

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差			
	研摩前	研摩後		
		加熱条件 a	加熱条件 b	加熱条件 c
0.01	5.5	1.4	1.2	1.0
0.05	5.5	2.7	2.6	2.3
0.1	5.5	3.4	3.1	2.9
0.5	5.5	4.0	3.9	3.6
1.0	5.5	4.5	4.3	4.2
10.0	5.5	5.4	5.3	5.2

【0086】

【表17】

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差	
	研摩前	研摩後
		加熱条件 d
0.01	0.0	0.5
0.05	0.0	1.2
0.1	0.0	2.2
0.5	0.0	2.9
1.0	0.0	3.7
10.0	0.0	4.5

【0087】

【表18】

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差			
	研磨前	研磨後		
		加熱条件 a	加熱条件 b	加熱条件 c
0.01	4.4	1.2	1.1	0.9
0.05	4.4	2.3	2.2	2.0
0.1	4.4	3.2	3.1	2.8
0.5	4.4	3.8	3.7	3.5
1.0	4.4	4.0	3.9	3.8
10.0	4.4	4.3	4.2	4.1

【0088】

【表19】

釉薬中の抗菌剤添加量 (wt%)	増減値差	
	研磨前	研磨後
		加熱条件 d
0.01	0.0	0.3
0.05	0.0	1.0
0.1	0.0	2.0
0.5	0.0	3.1
1.0	0.0	3.6
10.0	0.0	4.0

【0089】表12～表19より、加熱条件a～cにおいて、釉薬中の抗菌剤の添加量に関係なく、研磨前に抗菌効果が現れることがわかる。これはガラス層12表面に形成されたAgリッチ層によるものである。また、0.1 μ m研磨後においては、釉薬中の抗菌剤の添加量が0.05wt%以上であれば、抗菌効果が現れている。釉薬中に抗菌剤を添加するだけで0.1 μ mの研磨後も抗菌効果を有していたのは、抗菌剤の添加量が0.1wt%以上の場合である。これは加熱条件でAgイオンがガラス層12に取り込まれる過程により、ガラス層12の内部にAgイオンが拡散するため、ガラス層12内部の抗菌効果が高くなったためである。

【0090】また、釉薬中に銀粉を添加する方法においては、十分な抗菌効果のためには、その添加量が0.5wt%以上であることが必要である。しかし、釉薬中に銀粉を添加するとともに、ガラス層12の表面からAgイオンを拡散すれば、釉薬中の銀粉の添加量が0.05wt%であっても、表面の抗菌効果が高くなることはもちろんのこと、表面から100nm研磨した後であっても高い抗菌効果を発揮できる。このため、釉薬中に抗菌剤を添加するとともに、ガラス層12の表面から抗菌金属のイオンを拡散すれば、十分な抗菌効果のための抗菌剤の使用量を1/10程度に抑え得ることがわかる。

【0091】したがって、抗菌剤によりガラス層12中に抗菌金属を含ませる場合、その抗菌剤が釉薬中に0.05～10重量%の割合で含まれておれば、実使用場面において、研磨を考慮しても、十分な抗菌効果を発揮するといえる。

【0092】

【実施例3】次に本発明の実施例3を詳述する。上記試験2、3と同様、釉薬中に抗菌剤を0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%、1.0重量%、10.0重量%含有させ、これを素地10上に施釉し、続いて焼成したものを製造する。

【0093】また、上記実施例2と同様、0.01重量%、2重量%、10重量%、70重量%又は80重量%でAgNO₃を含有する水溶液を処理液として用意する。そして、4°C、10°C、30°C又は50°Cの接触温度の下、焼成後の基体15におけるガラス層12の表面にこの処理液を0.001g/cm²で塗布し、未乾燥の処理層14を形成する。

【0094】この後、1秒の接触時間の下、余分な処理層14を除去するそして、これらを100°C×30秒間の条件で加熱する。この後、表面を0.1 μ m研磨した後の増減偏差を表20及び表21に示す。表20は大腸菌(E.coli)、表21は黄色ブドウ球菌(S.aureus)による結果を示す。

【0095】釉薬表面研磨前及び研磨後の抗菌効果について比較する。研磨前の抗菌効果について表5及び表6は釉薬中に抗菌剤が全く含まれていない場合であるが研磨前(未研磨)においては接触温度が10°C以上であれば抗菌効果が現れることを示している。これはガラス層12表面に形成されたAgリッチ層によるものである。このことから研磨前(未研磨)であれば釉薬中に含まれる抗菌剤量はゼロの場合も含めて任意の量で抗菌効果が現れると言える。

【0096】また、0.1 μ m研磨後においては表20及び表21より釉薬中の抗菌剤が0.05重量%以上であり、接触温度が10°C以上であれば抗菌効果が現れている。釉薬中に抗菌剤を添加するだけでは0.1 μ m研磨後に抗菌効果を有していたのは抗菌剤添加量が0.1重量%以上の場合である。これは加熱条件でAgイオンがガラス層12に取り込まれる過程により、ガラス層12内部にAgイオンが拡散するためにガラス層12内部の抗菌効果が高くなったためである。

【0097】

【表20】

菌種	硝酸銀水溶液接触条件						
	釉薬中 抗菌剤 添加量 (wt%)	温度 (℃)	硝酸銀水溶液濃度 (wt%)				
			0.01	2.0	10	70	80
大腸菌	0.01	4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		10	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9
		30	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9
		50	0.6	0.7	0.7	0.8	0.9
	0.05	4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
		10	2.2	2.3	2.3	2.4	2.5
		30	2.2	2.3	2.3	2.4	2.5
		50	2.2	2.3	2.3	2.4	2.5
	0.1	4	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
		10	2.8	2.9	2.9	3.0	3.1
		30	2.8	2.9	2.9	3.0	3.1
		50	2.8	2.9	2.9	3.0	3.1
	0.5	4	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
		10	3.5	3.6	3.6	3.7	3.8
		30	3.5	3.6	3.6	3.7	3.8
		50	3.5	3.6	3.6	3.7	3.8
	1.0	4	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
		10	4.1	4.2	4.2	4.3	4.4
		30	4.1	4.2	4.2	4.3	4.4
		50	4.1	4.2	4.2	4.3	4.4
	10.0	4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
		10	5.1	5.2	5.2	5.3	5.4
		30	5.1	5.2	5.2	5.3	5.4
		50	5.1	5.2	5.2	5.3	5.4

【0098】

【表21】

菌種	硝酸銀水溶液接触条件						
	釉薬中 抗菌剤 添加量 (wt%)	温度 (℃)	硝酸銀水溶液濃度 (wt%)				
			0.01	2.0	10	70	80
黄色ブドウ球菌	0.01	4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		10	0.4	0.5	0.5	0.6	0.7
		30	0.4	0.5	0.5	0.6	0.7
		50	0.4	0.5	0.5	0.6	0.7
	0.05	4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		10	2.1	2.2	2.2	2.3	2.4
		30	2.1	2.2	2.2	2.3	2.4
		50	2.1	2.2	2.2	2.3	2.4
	0.1	4	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		10	2.7	2.8	2.8	2.9	3.0
		30	2.7	2.8	2.8	2.9	3.0
		50	2.7	2.8	2.8	2.9	3.0
	0.5	4	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
		10	3.4	3.5	3.5	3.6	3.7
		30	3.4	3.5	3.5	3.6	3.7
		50	3.4	3.5	3.5	3.6	3.7
	1.0	4	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
		10	3.7	3.8	3.8	3.9	4.0
		30	3.7	3.8	3.8	3.9	4.0
		50	3.7	3.8	3.8	3.9	4.0
	10.0	4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		10	4.1	4.2	4.2	4.3	4.4
		30	4.1	4.2	4.2	4.3	4.4
		50	4.1	4.2	4.2	4.3	4.4

【0099】

【試験4】また、ガラス層12の表面側から行うイオン交換のみによりAgをガラス層12中に取り込んだ試料1と、ガラス層12に予めAgを含ませておいた試料2と、ガラス層12に予めAgを含ませておくとともに、そのガラス層12の表面側からイオン交換を行ってAgを取り込んだ試料3とについて、ガラス層12中のAg濃度を二次イオン質量分析にて測定し、表面からの深さ(nm)と自然対数による濃度指数(Intensity (Counts))との関係を求めた。結果を図9に示す。

【0100】図9の試料1より、ガラス層12の表面側から行うイオン交換のみにより、Agをガラス層12中に取り込む場合、ガラス層12の表面側にはAgリッチ層が形成されることがわかる。かかるAgリッチ層は、表面側にピークをもち、奥の内部側に向かって反比例的に減衰する濃度を有している。このため、使用後にある程度表面から摩耗が進行する場合もあることを考慮すると、大量のAgをイオン交換して表面側よりやや奥の内部のAgの濃度を高くしなければ、かかるAgリッチ層のAgみで作用を効果的に発揮させることができない。このため、この場合には、耐久性の向上と製造コストの低廉化とを両立することができないことがわかる。

【0101】他方、図9の試料2より、ガラス層12に予めAgを含ませておく場合には、それらのAgの濃度は表面側で最も低く、奥の内部側に向かって徐々に増加し、いづれ飽和する傾向を示すことがわかる。このため、この場合には、使用後にある程度表面から摩耗が進行した場合において、ガラス層12に大量のAgを含ませて飽和する濃度をある程度高くしなければ、やはりこれらのAgのみで作用を効果的に発揮させることができない。このため、この場合には、初期に金属の作用を発揮しにくいことがわかる。

【0102】この点、図9の試料3より、ガラス層12に予めAgを含ませておくとともに、そのガラス層12の表面側からイオン交換を行ってAgを取り込めば、ガ

ラス層12の表面側にAgリッチ層が形成されるとともに、そのAgリッチ層の濃度とはほぼ同じ濃度で飽和するAgを含め得ることがわかる。つまり、基体15のガラス層12はAgリッチ層より奥の内部にもAgを含むこととなる。こうであれば、使用直後の表面からの摩耗前にはAgリッチ層により優れた抗菌作用が発揮され、使用後のある程度表面から摩耗が進行した場合においては、内部のAgによりやはり優れた抗菌作用が発揮されることがわかる。このため、こうであれば、初期にAgの作用を発揮可能であり、かつ耐久性の向上と製造コストの低廉化とを両立させ得ることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態の説明図である。

【図2】同実施形態における処理層の形成方法の一例を示す図である。

【図3】同実施形態における処理層の除去方法の説明図である。

【図4】同実施形態における加熱方法の説明図である。

【図5】図4の加熱方法を更に具体化した例を示す図である。

【図6】図4の加熱方法の更に異なる具体例を示した図である。

【図7】本発明の一実施例の説明図である。

【図8】同実施例において得られたガラス層のAgの濃度の測定結果を示した図である。

【図9】同実施例において得られたガラス層のAgの濃度の測定結果を示した図である。

【図10】本発明の背景説明のための説明図である。

【符号の説明】

10…素地

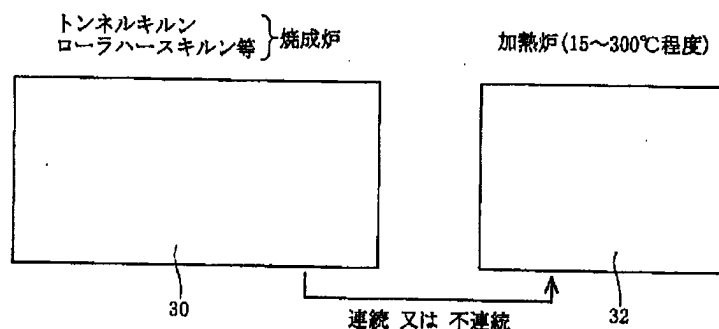
12…ガラス層(粘薬層)

14…処理層

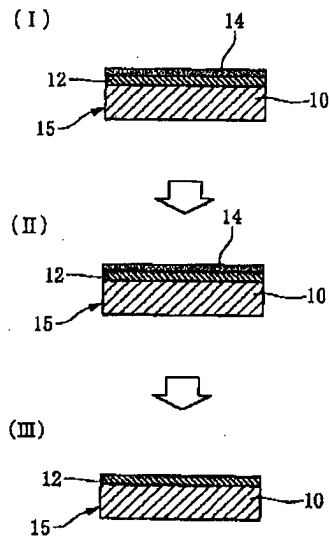
15…基体

18…処理剤、処理液

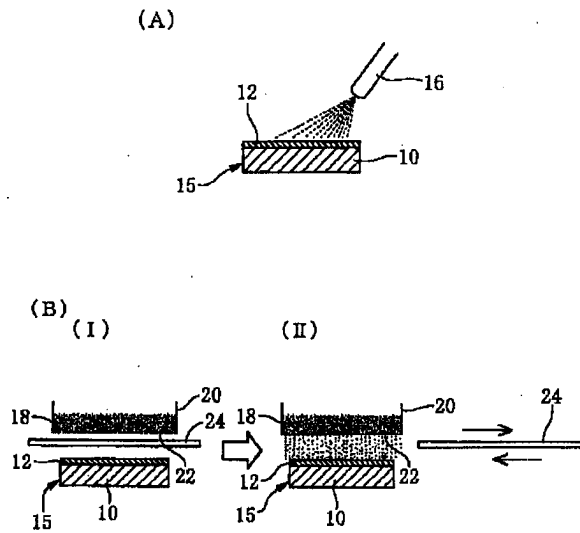
【図4】



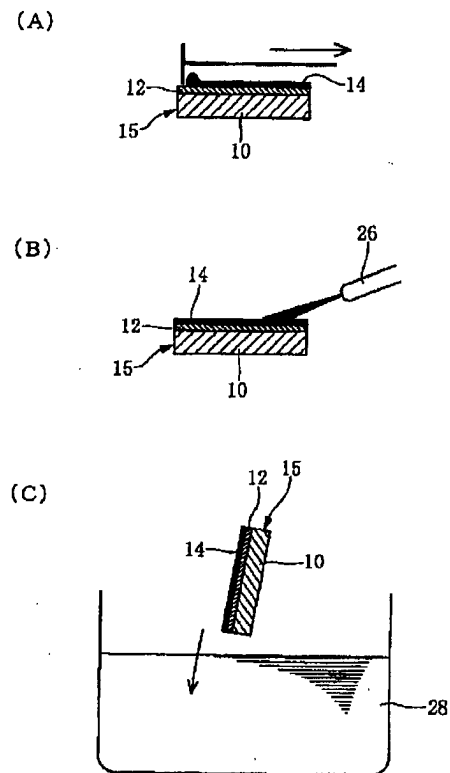
【図1】



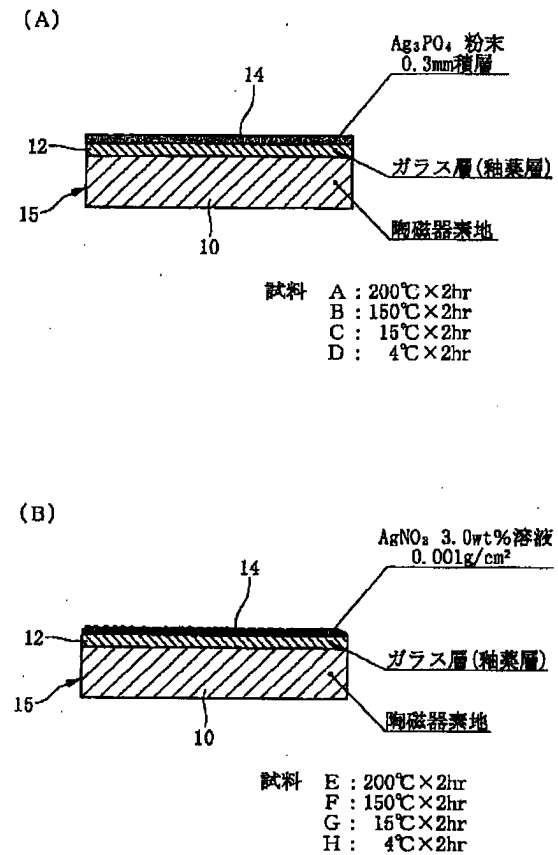
【図2】



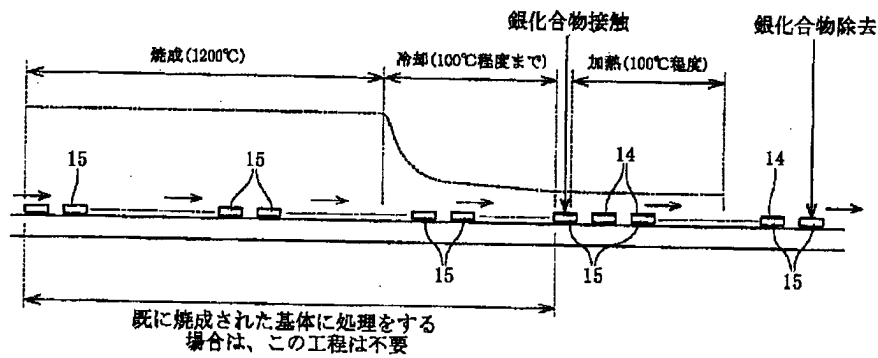
【図3】



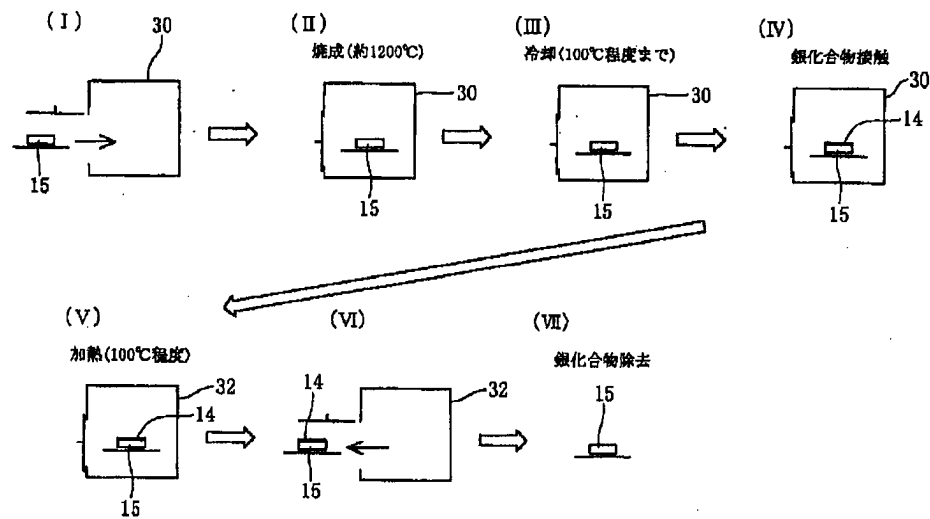
【図7】



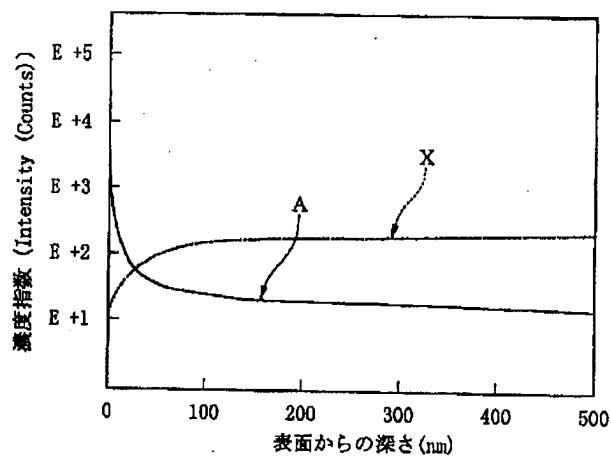
【図5】



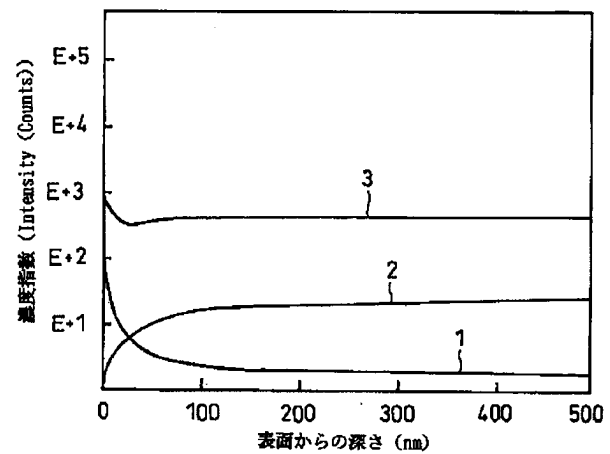
【図6】



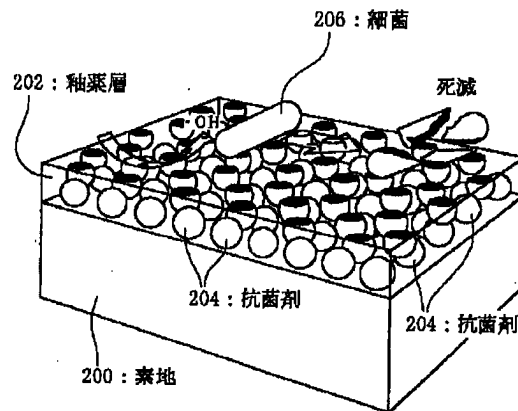
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 宮本 博幸
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 松本 新
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 伊藤 慎二
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 森田 隆博
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 杉山 紀幸
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 山本 章造
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 鈴木 昭人
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 服部 和彦
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

(72)発明者 徳島 俊吾
愛知県常滑市鯉江本町5丁目1番地 株式
会社イナックス内

Fターム(参考) 4G059 AA01 AC30 HB02 HB12 HB17
HB18
4H011 AA02 BA01 BB18 BC18 DA01
DC10